

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164045

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/24

B60K 6/02

B60L 11/18

C22C 19/00

H01M 10/30

(21)Application number : 2000-359764

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.2000

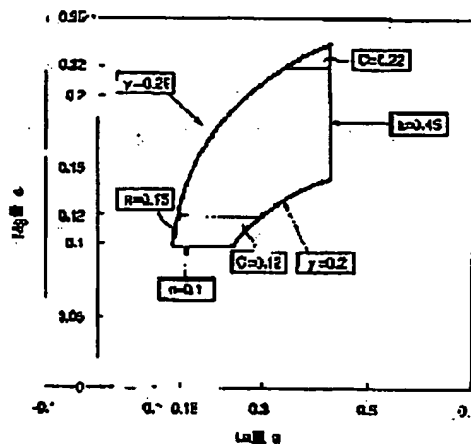
(72)Inventor : SAKAI ISAO
INABA TAKAMICHI
YOSHIDA HIDENORI
YAMAMOTO MASAOKI
IRIE SHUICHIRO
SUZUKI HIDEJI
TAKENO KAZUHIRO

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY, SECONDARY BATTERY, HYBRID VEHICLE, AND ELECTRIC VEHICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy capable of solving problems that hydrogen is hardly released because of high stability with hydrogen, and the alloy is easily corroded and oxidized by alkali aqueous solution such as alkali electrolyte, improving the cycle life characteristic for storing and releasing hydrogen, and increasing the discharging capacity.

SOLUTION: This hydrogen storage alloy includes a phase having a composition satisfying (1) and (2): $(R_1-a-bLa-cCe-b)_{1-c}Mg-cNiZ-X-Y-\alpha-\beta MnXAlYCo\alpha M\beta \dots (1) C=(-0.025/a)+\gamma \dots (2)$.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-164045

(P2002-164045A)

(43) 公開日 平成14年6月7日 (2002. 6. 7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/24	Z H V	H 0 1 M 4/24	J 5 H 0 2 8
B 6 0 K 6/02		B 6 0 L 11/18	Z H V 5 H 0 5 0
B 6 0 L 11/18		C 2 2 C 19/00	G 5 H 1 1 5
C 2 2 C 19/00		H 0 1 M 10/30	F
			Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-359764(P2000-359764)

(22) 出願日 平成12年11月27日 (2000. 11. 27)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 酒井 勲

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

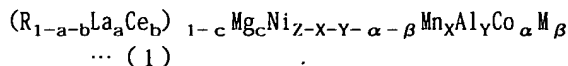
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金、二次電池、ハイブリッドカー及び電気自動車

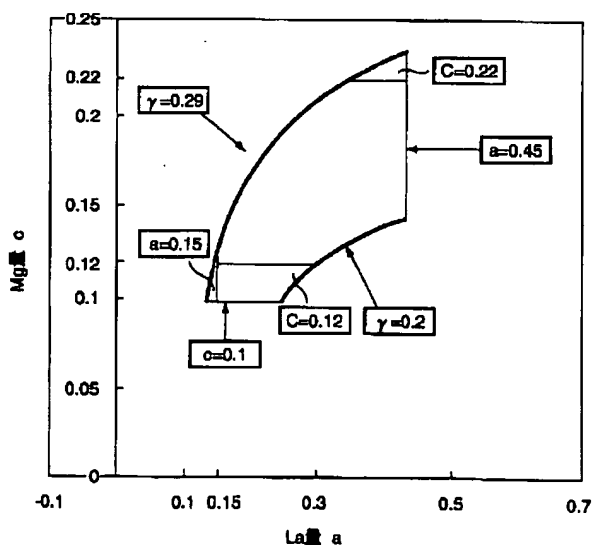
(57) 【要約】

【課題】 (1) 水素との安定性が高すぎて水素を放出し難い、および、(2) アルカリ電解液のようなアルカリ水溶液に対して腐食酸化を受けやすいという問題点が解消され、水素の吸蔵・放出のサイクル寿命特性に優れ、かつ放電容量が大きな水素吸蔵合金を提供することを目的とする。

【解決手段】 下記一般式 (1) 及び (2) を満足する組成を有する相を含むことを特徴とする。



$$C = (-0.025/a) + \gamma \quad \dots (2)$$



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)及び(2)を満足する

$$(R_{1-a-b}La_aCe_b)_{1-c}Mg_cNi_{z-x-y-\alpha-\beta}Mn_xAl_yCo_\alpha M_\beta \quad \dots (1)$$

$$C = (-0.025/a) + y \quad \dots (2)$$

但し、前記Rは、Yを含む希土類元素及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素(但し、LaとCeを除く)で、前記Mは、Fe、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Ti、Zr、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、Li、PおよびSからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、原子比a、b、c、X、Y、α、β、Z及びyは、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ 、 $0 \leq X \leq 0.1$ 、 $0.2 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.29$ として規定される。

【請求項2】 前記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相の結晶構造は、六方晶(CaCu₅型を除く)の結晶系に属することを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金。

$$(R_{1-a-b}La_aCe_b)_{1-c}Mg_cNi_{z-x-y-\alpha-\beta}Mn_xAl_yCo_\alpha M_\beta \quad \dots (1)$$

$$C = (-0.025/a) + y \quad \dots (2)$$

但し、前記Rは、Yを含む希土類元素及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素(但し、LaとCeを除く)で、前記Mは、Fe、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Ti、Zr、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、Li、PおよびSからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、原子比a、b、c、X、Y、α、β、Z及びyは、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ 、 $0 \leq X \leq 0.1$ 、 $0.2 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.29$ として規定される。

【請求項6】 前記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相の結晶構造は、六方晶(CaCu₅型を除く)の結晶系に属することを特徴とする請求項5記載の二次電池。

【請求項7】 前記一般式(1)及び(2)を満足する

$$(R_{1-a-b}La_aCe_b)_{1-c}Mg_cNi_{z-x-y-\alpha-\beta}Mn_xAl_yCo_\alpha M_\beta \quad \dots (1)$$

$$C = (-0.025/a) + y \quad \dots (2)$$

但し、前記Rは、Yを含む希土類元素及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素(但し、LaとCeを除く)で、前記Mは、Fe、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Ti、Zr、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、Li、PおよびSからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、原子比a、b、c、X、Y、α、β、Z及びyは、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ 、 $0 \leq X \leq 0.1$ 、 $0.2 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.29$ として規定される。

$$(R_{1-a-b}La_aCe_b)_{1-c}Mg_cNi_{z-x-y-\alpha-\beta}Mn_xAl_yCo_\alpha M_\beta \quad \dots (1)$$

$$C = (-0.025/a) + y \quad \dots (2)$$

但し、前記Rは、Yを含む希土類元素及びCaよりなる

組成を有する相を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項3】 前記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相の結晶構造は、Ce₂Ni₇型、Ce₂Ni₇型に類似する結晶構造、CeNi₃型及びCeNi₃型に類似する結晶構造よりなる群から選択される少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金。

【請求項4】 前記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相の存在比率は、70%以上であることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の水素吸蔵合金。

【請求項5】 正極と、水素吸蔵合金を含む負極とを具備する二次電池において、前記水素吸蔵合金は、下記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を含むことを特徴とする二次電池。

組成を有する相の結晶構造は、Ce₂Ni₇型、Ce₂Ni₇型に類似する結晶構造、CeNi₃型及びCeNi₃型に類似する結晶構造よりなる群から選択される少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項5記載の二次電池。

【請求項8】 前記水素吸蔵合金における前記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相の存在比率は、70%以上であることを特徴とする請求項5～7いずれか1項記載の二次電池。

【請求項9】 電気駆動手段と、二次電池を含む電気駆動手段用電源とを具備したハイブリッドカーにおいて、前記二次電池は、正極と、下記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を含有する水素吸蔵合金を含む負極とを具備することを特徴とするハイブリッドカー。

$0.2 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.29$ として規定される。

【請求項10】 駆動電源として二次電池を具備した電気自動車において、前記二次電池は、正極と、下記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を含有する水素吸蔵合金を含む負極とを具備することを特徴とする電気自動車。

群から選択される少なくとも1種類の元素(但し、La

とCeを除く)で、前記Mは、Fe、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Ti、Zr、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、Li、PおよびSからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、原子比a、b、c、X、Y、 α 、 β 、Z及び γ は、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ 、 $0 \leq X \leq 0.1$ 、 $0.2 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq \gamma \leq 0.29$ として規定される。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金、水素吸蔵合金を含む負極を備える二次電池に関する。この二次電池は、例えば、携帯電子機器、ハイブリッドカーあるいは電気自動車に搭載される。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金は、安全に、かつ容易にエネルギー源としての水素を貯蔵できる合金であり、新しいエネルギー変換及び貯蔵用材料として非常に注目されている。機能性材料としての水素吸蔵合金の応用分野は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活性物質とした電池、合成化学における触媒、温度センサーなどの広範囲にわたって提案されている。

【0003】特に、水素を可逆的に吸蔵・放出することが可能な水素吸蔵合金を二次電池の負極に応用することが盛んに行われている。このうちの一部の二次電池は、実用化されている。ところで、二次電池は、様々な種類の小型で、軽量のポータブル電子機器の電源として使用されている。ポータブル機器は、高性能化、高機能化および小型化が進められており、このようなポータブル機器における長時間稼働を可能とするためには、二次電池の体積当たりの放電容量を大きくする必要がある。また、最近では、体積当たりの放電容量を高くすると併せて、軽量化、すなわち、重量当りの放電容量を大きくすることが望まれている。

【0004】 AB_5 型の希土類系水素吸蔵合金は、常温・常圧付近で水素と反応し、また化学的安定性が比較的高いため、現在、電池用水素吸蔵合金としての研究が広く進められ、市販されている二次電池の負極において使用されている。しかしながら、 AB_5 型の希土類系水素吸蔵合金を含む負極を備えた市販の二次電池の放電容量は、理論容量の80%以上に達しており、これ以上の高容量化には限界がある。

【0005】ところで、希土類-Ni系金属間化合物は、前述した AB_5 型以外にも多数存在している。例えば、Mat. Res. Bull., 11, (1976) 1241には、希土類元素を AB_5 型よりも多量に含む金属間化合物が、 AB_5 型の希土類系金属間化合物に比べて、常温付近で多量の水素を吸蔵することが開示されている。また、Aサイトを

希土類とMgの混合物にした系については、以下に説明する2つの文献に開示されている。J. Less-Common Metals, 73, (1980) 339には、組成が $La_{1-x}Mg_xNi_2$ で表される水素吸蔵合金が記載されている。しかしながら、この水素吸蔵合金は、水素との安定性が高すぎて水素を放出し難いため、二次電池の放電時に水素を完全に放出させることが困難であるという問題点を有する。一方、日本金属学会第120回春季大会講演概要, P. 289(1997)、J. Alloys and Compounds, 257, (1997)115には、組成が $LaMg_2Ni_9$ で表される水素吸蔵合金が報告されている。しかしながら、この水素吸蔵合金は、水素吸蔵量が少ないという問題点がある。

【0006】また、特開昭62-271348号公報には、 $Mm_{1-x}A_xNi_aCo_bM_c$ で表される水素吸蔵合金を含む水素吸蔵電極が開示されている。一方、特開昭62-271349号公報には、 $La_{1-x}A_xNi_aCo_bM_c$ で表される水素吸蔵合金を含む水素吸蔵電極が開示されている。さらに、特公平7-56803号には、 $MmNi_xCo_yM_z$ で表わされる水素吸蔵合金を負極とした密閉型アルカリ蓄電池が開示されている。

【0007】しかしながら、これら水素吸蔵電極を備えた二次電池は、放電容量が低く、かつサイクル寿命が短いという問題がある。

【0008】また、国際公開番号がWO97/03213号の再公表公報および米国特許公報5,840,166号には、組成が下記一般式(i)で表され、特定の逆位相境界を有する水素吸蔵合金を含む水素吸蔵電極が開示されている。この水素吸蔵合金の結晶構造は、 $LaNi_5$ 、つまり $CaCu_5$ 型単相からなる。

【0009】

$(R_{1-x}L_x)(Ni_{1-y}M_y)_z \dots (i)$
この(i)式において、Rは、La、Ce、Pr、Ndまたはこれらの混合元素を示す。LはGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc、Mg、Caまたはこれらの混合元素を示す。一方、MはCo、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、Si、V、Cr、Nb、Hf、Ta、W、B、Cまたはこれらの混合元素を示す。また、原子比x、y及びzは、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $3.0 \leq z < 4.5$ である。

【0010】この水素吸蔵合金は、前記一般式(i)で表される組成を有する合金の溶湯を、表面に凹凸を有し、前記凹凸の平均最大高さが30~150 μm のロール上に、過冷度50~500℃、冷却速度1000~10000℃/秒の冷却条件で、0.1~2.0mmの厚さに均一に凝固させた後、熱処理を施すことにより製造される。また、この条件を外れると、得られた合金は、 $LaNi_5$ 型構造の結晶粒と Ce_2Ni_7 型構造の結晶粒の2相からなり、 $LaNi_5$ 型単相構造が得られないことが記載されている。

【0011】しかしながら、組成が前述した(i)式で表され、特定の逆位相境界を有し、かつ結晶構造がCaCu₅構造である水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、放電容量およびサイクル寿命ともに満足できるものではないという問題点がある。

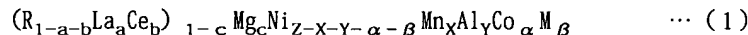
【0012】さらに、特開平11-29832号公報には、組成が下記(ii)に示す一般式で表され、かつ結晶構造が六方晶のP6₃/mmc構造である水素吸蔵材料が開示されている。

【0013】

$(R_{1-x}A_x)_2(Ni_{7-y-z-\alpha-\beta}Mn_yNb_zB_{\alpha}C_{\beta})_n \dots$ (ii)
但し、前記(ii)において、Rは希土類元素またはミッシュメタル(Mm)、AはMg、Ti、Zr、Th、Hf、SiおよびCaより選択された少なくとも1種、BはAlおよびCuより選択された少なくとも1種、CはGa、Ge、In、Sn、Sb、Tl、PbおよびBiより選択された少なくとも1種を示す。また、X、Y、Z、 α 、 β およびnは、 $0 < X \leq 0.3$ 、 $0.3 \leq Y \leq 1.5$ 、 $0 < Z \leq 0.3$ 、 $0 \leq \alpha \leq 1.0$ 、 $0 \leq \beta \leq 1.0$ 、 $0.9 \leq n \leq 1.1$ を示す。

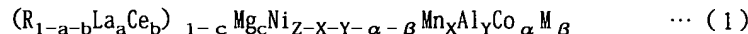
【0014】この(ii)で表される組成を有する水素吸蔵合金においては、Mnの原子比が0.27以上、1.65以下である。

【0015】しかしながら、この水素吸蔵合金は、水素



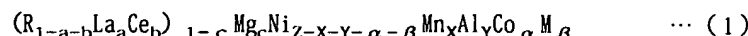
$$C = (-0.025/a) + y \dots (2)$$

但し、前記Rは、Yを含む希土類元素及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素(但し、LaとCeを除く)で、前記Mは、Fe、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Ti、Zr、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、Li、PおよびSからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、原子比a、b、c、X、Y、 α 、 β 、Z及びyは、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ 、 $0 \leq X \leq 0.1$ 、 $0.2 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、



$$C = (-0.025/a) + y \dots (2)$$

但し、前記Rは、Yを含む希土類元素及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素(但し、LaとCeを除く)で、前記Mは、Fe、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Ti、Zr、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、Li、PおよびSからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、原子比a、b、c、X、Y、 α 、 β 、Z及びyは、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ 、 $0 \leq X \leq 0.1$ 、 $0.2 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、



$$C = (-0.025/a) + y \dots (2)$$

但し、前記Rは、Yを含む希土類元素及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素(但し、LaとCeを除く)で、前記Mは、Fe、Ga、Zn、S

吸蔵・放出反応の可逆性に劣るため、水素吸蔵・放出量が少ないという問題点がある。また、この水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、水素吸蔵・放出反応の可逆性に劣り、そのうえ作動電圧が低くなるため、放電容量が低くなる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、AB₅組成よりもAサイトを多量に含む組成が持つ2つの問題点、すなわち、(1)水素との安定性が高すぎて水素を放出し難い、および、(2)アルカリ電解液のようなアルカリ水溶液に対して腐食酸化を受けやすいという問題点が解消され、水素の吸蔵・放出のサイクル寿命特性に優れ、かつ放電容量が大きな水素吸蔵合金と、高容量で、充放電サイクル寿命特性に優れ、かつ放電時の作動電圧が高い二次電池を提供することを目的とする。

【0017】また、本発明は、走行性能に優れたハイブリッドカー及び電気自動車を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明に係る水素吸蔵合金は、下記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を含むことを特徴とするものである。

【0019】

$0.2 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.29$ として規定される。

【0020】本発明に係る二次電池は、正極と、水素吸蔵合金を含む負極とを具備する二次電池において、前記水素吸蔵合金は、下記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を含むことを特徴とするものである。

【0021】

$3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.29$ として規定される。

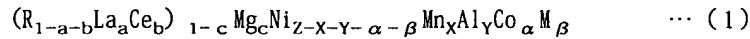
【0022】本発明に係るハイブリッドカーは、電気駆動手段と、二次電池を含む電気駆動手段用電源とを具備したハイブリッドカーにおいて、前記二次電池は、正極と、下記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を含有する水素吸蔵合金を含む負極とを具備することを特徴とするものである。

【0023】

n、Cu、Si、B、Ti、Zr、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、Li、PおよびSからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、原子比a、b、c、X、

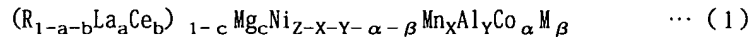
Y、 α 、 β 、Z及び γ は、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ 、 $0 \leq X \leq 0.1$ 、 $0.02 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq \gamma \leq 0.29$ として規定される。

【0024】本発明に係る電気自動車は、駆動電源とし



$$C = (-0.025/a) + \gamma \quad \dots (2)$$

但し、前記Rは、Yを含む希土類元素及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素（但し、LaとCeを除く）で、前記Mは、Fe、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Ti、Zr、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、Li、PおよびSからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、原子比a、b、c、X、Y、 α 、 β 、Z及び γ は、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ 、 $0 \leq X \leq 0.1$ 、 $0.02 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、



$$C = (-0.025/a) + \gamma \quad \dots (2)$$

但し、前記Rは、Yを含む希土類元素及びCaよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素（但し、LaとCeを除く）で、前記Mは、Fe、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Ti、Zr、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、Li、PおよびSからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、原子比a、b、c、X、Y、 α 、 β 、Z及び γ は、 $0 < a \leq 0.45$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ 、 $0 \leq X \leq 0.1$ 、 $0.02 \leq Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.5$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq \gamma \leq 0.29$ として規定される。

【0029】前記Rには、水素吸蔵合金電極の低コスト化を考慮すると、Pr、Nd、Ca及びYよりなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましく、中でも希土類混合物のミッシュメタルを使用することが望ましい。

【0030】Laの原子比aが0.45を超えると、二次電池の放電電圧が低くなる。水素吸蔵合金の低コスト化を考慮しつつ、高い放電電圧を得るために、Laの原子比aは $0.1 \leq a \leq 0.45$ にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は $0.15 \leq a \leq 0.45$ である。

【0031】Ceの原子比bが0.2を超えると、目的とする結晶相以外の相（例えば、CaCu₅型結晶構造を有する相）が析出しやすくなったり、あるいは水素吸蔵量が減少する。Ceの原子比bのより好ましい範囲は、 $0 \leq b \leq 0.18$ で、さらに好ましい範囲は $0 \leq b \leq 0.13$ である。

【0032】Mgの原子比cは、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ の範囲内で、かつ $C = (-0.025/a) + \gamma$ ($0.2 \leq \gamma \leq 0.29$) $\dots (2)$ を満足する。

【0033】La量が $0 \leq a \leq 0.45$ の範囲内である

て二次電池を具備した電気自動車において、前記二次電池は、正極と、下記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を含有する水素吸蔵合金を含む負極とを具備することを特徴とするものである。

【0025】

$3.2 \leq Z \leq 3.8$ 、 $0.2 \leq \gamma \leq 0.29$ として規定される。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る水素吸蔵合金について説明する。

【0027】この水素吸蔵合金は、下記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を含む。

【0028】

時に、Mg原子比cを0.1未満にすると、水素の放出が起こり難くなり、また、Mg原子比cを0.24より大きくすると、目的とする結晶相以外の相（例えば、CaCu₅型結晶構造を有する相）が析出しやすくなって水素吸蔵量が低下する。Mg原子比cのより好ましい範囲は、 $0.12 \leq c \leq 0.22$ である。

【0034】図1に、 $0.1 \leq c \leq 0.24$ の範囲内で、かつ前述した(2)式を満足するLa原子比aとMg原子比cの範囲を示す。La原子比aとMg原子比cは、図1における曲線 $\gamma = 0.2$ 、曲線 $\gamma = 0.29$ 、直線 $a = 0.45$ 及び直線 $c = 0.1$ で囲まれた領域内（領域の境界線を含む）の値に設定することができる。より好ましい範囲は、曲線 $\gamma = 0.2$ 、曲線 $\gamma = 0.29$ 、直線 $a = 0.1$ 、直線 $a = 0.45$ 、直線 $c = 0.12$ および直線 $c = 0.22$ で囲まれた領域（領域の境界線を含む）である。さらに好ましい範囲は、曲線 $\gamma = 0.2$ 、曲線 $\gamma = 0.29$ 、直線 $a = 0.15$ 、直線 $a = 0.45$ 、直線 $c = 0.12$ および直線 $c = 0.22$ で囲まれた領域（領域の境界線を含む）である。

【0035】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、R元素、La、Ce及びMgで構成されたA成分中のMg存在比とR元素、La及びCeで構成された希土類成分中のLa存在比との関係が、二次電池の充放電サイクル寿命に重要な影響を及ぼすことを究明した。すなわち、希土類成分中のLaをCeや元素Rで置換して希土類成分の組成が変わるのに伴って最適なMg原子比cが変動することを見出し、たとえLa原子比aが $0 \leq a \leq 0.45$ で、かつMg原子比cが $0.1 \leq c \leq 0.24$ の範囲内であっても、希土類成分の組成とMg原子比cとの関係が適切でないと、水素の放出が起こり難くなったり、あるいは目的とする結晶相以外の相が析出しやすくな

て水素吸蔵量が低下するため、長寿命を得られなくなることを明らかにしたのである。希土類成分の組成が変化するのに伴って最適Mg原子比 c が変動するのは、希土類成分においてLaよりも原子半径が小さいCe及びR元素で置換すると、結晶の格子体積が小さくなり、長寿命が得られるMg量が減少するためであると考えられる。このような知見と実験結果から前述した(2)式を導き出した。なお、前述した(2)式における γ は、R元素を構成する各元素の原子半径の違いを加味するための定数で、本発明者らが実験に基づいて算出した。

【0036】Mnの原子比 X が0.1を超えると、水素吸蔵合金の平衡圧力が低下するため、前記合金を含む負極を備えた二次電池の放電電圧が低くなる。そのうえ、水素吸蔵合金の吸蔵・放出特性が劣化する。Mn原子比 X のより好ましい範囲は、 $0 \leq X \leq 0.05$ である。

【0037】Alの原子比 Y を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。原子比 Y を0.02未満にすると、水素吸蔵合金の酸化による特性劣化が顕著に生じる(特に高温環境下での)。一方、原子比 Y が0.2を超えると、目的とする結晶相以外の相(例えば、CaCu₅型の結晶構造を有する相)が多量に析出して放電容量が低下する。より好ましい範囲は $0.04 \leq Y \leq 0.16$ であり、さらに好ましい範囲は $0.06 \leq Y \leq 0.14$ である。

【0038】Coの原子比 α を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。原子比 α が0.5を超えると、水素吸蔵合金が水素の吸蔵・放出を繰り返すことによる合金の割れが顕著になると共に、Al原子比 Y が $0.02 \leq Y \leq 0.2$ の範囲内にあるためにCoを多量に添加してもこれ以上の耐食性向上が望めず、また、コスト的にも不利になる。Coの原子比 α のより好ましい範囲は $0 \leq \alpha \leq 0.3$ で、さらに好ましい範囲は $0 \leq \alpha \leq 0.15$ である。

【0039】Mの原子比 β が0.1を超えると、目的とする結晶相以外の相(例えば、CaCu₅型の結晶構造を有する相)が析出しやすくなって水素吸蔵量が低下する恐れがある。Mの原子比 β のより好ましい範囲は $0 \leq \beta \leq 0.08$ であり、さらに好ましい範囲は $0 \leq \beta \leq 0.05$ である。

【0040】原子比 Z を前記範囲に規定する理由を説明する。原子比 Z を3.2未満にすると、MgCu₂構造のようなAB₂型の結晶構造を有する相の存在比率が高くなるため、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性が低下すると共に、二次電池の放電容量とサイクル寿命が低下する。一方、原子比 Z が3.8を超えると、CaCu₅構造のようなAB₅型の結晶構造を有する相の存在比率が高くなるため、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性が低下すると共に、二次電池の放電容量とサイクル寿命が低下する。原子比 Z のより好ましい範囲は、 $3.25 \leq Z \leq 3.7$ である。

【0041】本発明に係る水素吸蔵合金は、前述した一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を主相として含むことが好ましい。中でも、この一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相は、水素吸蔵合金中において最大の容積を占めるか、もしくは水素吸蔵合金の断面において最大面積を占めることが望ましい。前述した一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相の水素吸蔵合金中の存在比率は、70%以上にすることが好ましい。存在比率を70%未満にすると、合金の水素吸蔵量の減少、放電容量の低下、あるいは二次電池の充放電サイクル寿命の低下を招く恐れがある。存在比率のより好ましい範囲は80%以上で、さらに好ましい範囲は90%以上である。

【0042】前述した一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相の水素吸蔵合金中の存在比率は、以下に説明する方法で測定される。すなわち、任意の5視野の走査電子顕微鏡写真を撮影し、各顕微鏡写真について視野内の合金面積に占める(この合金面積を100%とする)目的とする相の面積比率を求める。得られた面積比率の平均値を算出し、これを、求める存在比率とする。但し、水素吸蔵合金を溶湯急冷で作製すると、結晶粒度が1 μ m程度もしくはそれ以下と小さくなるため、主相を走査電子顕微鏡で観察することが困難になる場合がある。この際には、走査電子顕微鏡の代わりに透過電子顕微鏡を使用する。

【0043】前述した一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相の結晶構造は、六方晶(但し、CaCu₅型を除く)の結晶系に属していることが望ましい。具体的には、かかる相の結晶構造は、Ce₂Ni₇型構造、CeNi₃型構造、Ce₂Ni₇型構造に類似する結晶構造及びCeNi₃型構造に類似する結晶構造よりなる群から選択される少なくとも1種類の結晶構造から構成されていることが望ましい。特に好ましい結晶構造は、Ce₂Ni₇型構造並びにCe₂Ni₇型構造に類似する結晶構造のうち少なくともいずれか一方から構成されているものである。

【0044】ここで、Ce₂Ni₇型構造に類似する結晶構造及びCeNi₃型構造に類似する結晶構造(以下、類似結晶構造と称す)とは、以下に説明する(a)または(b)の条件を満足する結晶構造を意味する。

【0045】<条件(a)>X線回折パターンに現れる主要なピークが正規構造のX線回折パターンに現れる主要なピークと似ている結晶構造。このような類似結晶構造としては、例えば、Ce₂Ni₇型構造もしくはCeNi₃型構造の面指数(ミラー指数)で規定することが可能な結晶構造を挙げることができる。中でも、前記類似結晶構造は、以下の(1)または(2)の条件を満足することが好ましい。

【0046】(1) CuK α 線を用いるX線回折において強度が最も高いピークが 2θ が $42.1 \pm 1^\circ$ の範囲内に

現れ、かつ下記(1)式で表される強度比が80%以下を満たす結晶構造。

$$【0047】 I_3/I_4 \quad (1)$$

但し、 I_4 は、CuK α 線を用いるX線回折における最も強度が高いピーク(P4)の強度であり、 I_3 は、前記X線回折における 2θ が $31\sim34^\circ$ の範囲に現れるピーク(P5)の強度である。なお、 θ はブラッグ角である。

【0048】(2) CuK α 線を用いるX線回折における 2θ が $42.1\pm1^\circ$ の範囲内に強度が最も高いピークが現れ、かつ 2θ が $31\sim34^\circ$ の範囲に現れるピークが複数本に割れている結晶構造。

【0049】図2に水素吸蔵合金のX線回折パターンの一例を示す。図2の(a)の回折パターンは、Ce₂Ni₇型構造を有する相を主相として含む水素吸蔵合金のものである。この水素吸蔵合金は、 2θ が $42.1\pm1^\circ$ の範囲と $31\sim34^\circ$ の範囲とに主要なピークP、P1が現れる。また、 2θ が $42.1\pm1^\circ$ の範囲に現れるピークPの強度が最も高い。図2の(b)の回折パターンは、前記(2)に説明した類似結晶相を主相として含む水素吸蔵合金のものである。図2の回折パターン

(b)では、 2θ が $42.1\pm1^\circ$ の範囲に最も強度が高いピークP2が現れ、 2θ が $31\sim34^\circ$ の範囲に現れるピークP3が例えば3つに割れている。また、このピークP3の強度は、前述したピークP1の強度に比べて低い。一方、図2の(c)の回折パターンは、前記(1)に説明した類似結晶相を主相として含む水素吸蔵合金のものである。図2の回折パターン(c)では、 2θ が $42.1\pm1^\circ$ の範囲に最も強度が高いピークP4が現れ、 2θ が $31\sim34^\circ$ の範囲に前述したピークP1に比べて強度が低いピークP5が現れる。

【0050】<条件(b)>透過電子顕微鏡で撮影された電子線回折パターンにおいて、基本格子反射点(00L)と、原点(000)との距離 $|G_{00L}|$ の $5n$ 等分点に規則格子反射点が存在する結晶構造。但し、 L 及び n は自然数である。

【0051】前述した距離 $|G_{00L}|$ は、 $0.385\text{ nm}^{-1}\sim0.413\text{ nm}^{-1}$ の範囲内であることが望ましい。最も好ましい値は、 0.4 nm^{-1} である。

【0052】例えば n が1である時、基本格子反射点(00L)と、原点(000)との距離 $|G_{00L}|$ を5等分する位置に規則格子反射点が存在する。

【0053】なお、Ce₂Ni₇型の結晶構造を有する水素吸蔵合金は、電子回折パターンにおいて、基本格子反射点(00L)と、原点(000)との距離 $|G_{00L}|$ を3等分する位置に規則格子反射点が存在する。一方、CeNi₃型の結晶構造を有する水素吸蔵合金は、電子回折パターンにおいて、基本格子反射点(00L)と、原点(000)との距離 $|G_{00L}|$ を2等分する位置に規則格子反射点が存在する。

【0054】前記類似結晶構造の中でも、前述した

(a)及び(b)の双方の条件を満足するものが好ましい。

【0055】次いで、本発明に係る水素吸蔵合金の製造法について説明する。

【0056】まず、各元素を秤量し、不活性雰囲気下、例えばアルゴンガス雰囲気下で高周波誘導溶解し、前述した(1)及び(2)式を満足する組成を有する合金インゴットを得る。また、溶湯急冷法あるいはガスアトマイズ法などの超急冷法により目的組成の合金を得ると、合金の均質性を高めることが可能である。しかしながら、低コスト化等を考慮し、前述した高周波誘導溶解に代表される鋳造法で目的組成の合金を得ることが好ましい。前述した(1)及び(2)式を満足する組成を持つ六方晶(CaCu₅型を除く)の結晶系からなる相は、AB₂相とAB₅相との包晶反応により生成すると考えられる。よって、得られた目的組成を有する合金に、 300°C 以上、融点未満の温度で $0.1\sim500$ 時間の熱処理を真空中もしくは不活性雰囲気下で施すことが望まれる。合金組成により最適な熱処理温度は異なるが、好ましい熱処理温度は概ね $900\sim1100^\circ\text{C}$ の範囲である。前記熱処理温度を 900°C 未満にすると、包晶反応が進まないためにAB₂型の結晶構造を有する相とAB₅型の結晶構造を有する相が多量に残存する恐れがある。一方、前記熱処理温度が 1100°C を越えると、水素吸蔵合金の一部が溶融して合金特性が劣化する恐れがある。

【0057】本発明に係る水素吸蔵合金には、C、N、O、F等の元素が不純物として合金の特性を阻害しない範囲で含まれていてもよい。なお、これらの不純物は各々1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0058】本発明に係る二次電池の一例であるアルカリ二次電池について説明する。

【0059】このアルカリ二次電池は、正極と、本発明に係る水素吸蔵合金を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に介在されるセパレータと、アルカリ電解液とを具備する。

【0060】以下、正極、セパレータ及びアルカリ電解液について説明する。

【0061】1) 正極

この正極は、例えば、活物質である水酸化ニッケル粉末に導電材料を添加し、高分子結着剤および水とともに混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、プレス成形することにより作製される。

【0062】前記水酸化ニッケル粉末は、亜鉛酸化物、コバルト酸化物、亜鉛水酸化物及びコバルト水酸化物の群から選択される少なくとも1つの化合物を含んでいても良い。

【0063】前記水酸化ニッケル粉末において、粒子表面が、オキシ水酸化コバルト(CoOOH)を含有する

層で被覆されていても良い。

【0064】前記導電材料としては、例えば、コバルト酸化物、コバルト水酸化物、金属コバルト、金属ニッケル、炭素などを挙げることができる。

【0065】前記高分子結着剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム等を挙げることができる。

【0066】前記導電性基板としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルめっきが施された金属から形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体を挙げることができる。

【0067】2) 負極

この負極は、例えば、前述した水素吸蔵合金の粉末に導電材を添加し、高分子結着剤および水とともに混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電材基板に充填し、乾燥した後、プレス成形することにより作製される。

【0068】前記結着剤としては、前記正極で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0069】前記導電材としては、例えば、ニッケル粉末、カーボンブラック等を挙げることができる。

【0070】前記ペースト中に、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Mn_3O_4 、 $LiMn_2O_4$ 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 などの酸化物を添加しても良い。負極中に前記酸化物を含有させることによって、高温でのサイクル寿命を改善することが可能となる。また、添加する酸化物の種類は、1種類もしくは2種類以上にすることができる。酸化物の添加量は、前記水素吸蔵合金に対して0.2～5wt%の範囲にすることが好ましい。より好ましい範囲は0.4～2wt%の範囲である。

【0071】前記導電性基板としては、例えば、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、ニッケルネット等の二次元基板や、フェルト状金属多孔体や、スポンジ状金属基板などの三次元基板を挙げることができる。

【0072】3) セパレータ

このセパレータとしては、例えば、ポリプロピレン不織布、ナイロン不織布、ポリプロピレン繊維とナイロン繊維を混織した不織布のような高分子不織布等を挙げることができる。特に、表面が親水化処理されたポリプロピレン不織布はセパレータとして好適である。

【0073】4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液、水酸化リチウム(LiOH)の水溶液、水酸化カリウム(KOH)の水溶液、NaOHとLiOHの混合液、KOHとLiOHの混合液、KOHとLiOHとNaOHの混合液等を用いることができる。また、本発明に係る水素吸蔵合金は、アルカリ電解液にアルカリ電解液を保持もしくはゲル化させる機能を有するポリマーを添加することによりアルカリ電解液

をゲル化させ、これをアルカリ電解液として使用したアルカリ二次電池にも適用可能である。

【0074】本発明に係るアルカリ二次電池の一例である円筒形アルカリ二次電池を図3に示す。

【0075】図3に示すように有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。中央に孔6を有する円形の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0076】本発明に係る二次電池は、前述した図3に示すような円筒形アルカリ二次電池の他に、正極と負極とをセパレータを介して交互に積層した構造の電極群と、アルカリ電解液とが有底矩形筒状の容器内に収納された構造の角形アルカリ二次電池や、正極と負極とをセパレータを介して交互に積層した構造の電極群をラミネートフィルムや樹脂で包囲し、密閉した薄型アルカリ二次電池に同様に適用することができる。

【0077】以上説明した本発明に係る水素吸蔵合金は、前述した(1)式及び(2)式を満足する組成を有するため、R元素、La及びCeからなる希土類成分の組成とMg原子比cとの関係を最適化することができる。その結果、AB₅組成よりもAサイトを多量に含む組成が持つ2つの問題点、すなわち、(1)水素との安定性が高すぎて水素を放出し難い、および、(2)アルカリ電解液のようなアルカリ水溶液に対して腐食酸化を受けやすいという問題点を解消することができるため、水素の吸蔵・放出のサイクル寿命特性に優れ、かつ放電容量が大きな水素吸蔵合金を提供することができる。また、本発明に係る水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、高い放電容量と適切な作動電圧を維持しつつ、充放電サイクル寿命特性を向上することができる。

【0078】本発明に係る水素吸蔵合金において、前記

一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相の結晶構造を六方晶(CaCu_5 型を除く)の結晶系にすることによって、水素吸蔵合金の水素吸蔵量をより向上させることができると共に、二次電池の充放電サイクル寿命特性をさらに向上することができる。

【0079】次いで、本発明に係るハイブリッドカー及び電気自動車について説明する。

【0080】本発明に係るハイブリッドカーは、外燃機関もしくは内燃機関と、例えばモータからなる電気駆動手段と、前記電気駆動手段用の電源とを具備する。前記電源は、正極と、本発明に係る水素吸蔵合金を含む負極とを具備した二次電池を具備する。

【0081】ここでいう“ハイブリッドカー”には、外燃機関もしくは内燃機関が発電機を駆動し、発電した電力と前記二次電池からの電力により電気駆動手段が車輪を駆動するものと、外燃機関もしくは内燃機関ならびに電気駆動手段の双方の駆動力を使い分けて車輪を駆動するものが包含される。

【0082】本発明に係る電気自動車は、駆動電源として二次電池を具備する。前記二次電池は、正極と、本発明に係る水素吸蔵合金を含む負極とを具備する。

【0083】本発明に係る水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池が搭載されたハイブリッドカー及び電気自動車によれば、燃費等の走行性能を高くすることができる。

【0084】

【実施例】(実施例1～20及び比較例1～3)

<水素吸蔵合金の作製>下記表1に示す組成となるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気下で高周波誘導炉で溶解し、合金インゴットを作製した。得られた合金インゴットに970～1050℃で5時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。なお、実施例1～20の水素吸蔵合金は、前述した図1における曲線 $y=0.2$ 、曲線 $y=0.29$ 、直線 $a=0.15$ 、直線 $a=0.45$ 、直線 $c=0.12$ および直線 $c=0.22$ で囲まれた領域を満たす組成を有するものである。

【0085】得られた水素吸蔵合金について、下記

(A)～(C)に示す特性を評価し、その結果を表2に示す。

【0086】(A)水素吸蔵合金の結晶構造

各水素吸蔵合金について、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線をX線源とするX線回折パターンから結晶構造を観察し、主相の結晶構造を決定した。

【0087】なお、実施例8の水素吸蔵合金は、前記X線回折パターンにおいて、 2θ が $42.1\pm 1^\circ$ の範囲に最も強度が高いピークが現れ、 2θ が $31\sim 34^\circ$ の範囲に現れるピークが2本に割れていた。また、この2本に割れたピークの強度は、 Ce_2Ni_7 型相を主相とする水素吸蔵合金のX線回折における 2θ が $31\sim 34^\circ$ に現れるピークの強度に比べて低かった。一方、実施例

13の水素吸蔵合金は、X線回折において 2θ が $42.1\pm 1^\circ$ の範囲に最も強度が高いピークが現れ、 2θ が $31\sim 34^\circ$ の範囲に現れるピークが、 Ce_2Ni_7 型相を主相とする水素吸蔵合金のX線回折における 2θ が $31\sim 34^\circ$ の範囲に現れるピークに比べて低かった。実施例13の水素吸蔵合金について、前述した(I)式(I_3/I_4)で表される強度比を算出すると、23%であった。

【0088】(B)水素吸蔵合金の主相の存在比率
各水素吸蔵合金について、任意の5視野の走査電子顕微鏡写真(SEM)を撮影した。各顕微鏡写真について視野内の合金面積に占める主相の面積比率を求めた。得られた面積比率の平均値を算出し、これを水素吸蔵合金中の主相の存在比率とした。

【0089】(C)水素吸蔵合金の有効水素吸蔵量(H/M)

各水素吸蔵合金の粉末について、水素吸蔵特性として、ジーベルツ法(JISH7201)により、60℃で10気圧未満の水素下で、圧力-組成等温線を測定し、有効水素吸蔵量(JISH7003 水素吸蔵合金用語)を求めた。

【0090】<電池の組み立て>各水素吸蔵合金の粉末100重量部に対してスチレン・ブタジエンゴム(SBR)を1重量部、ポリアクリル酸ナトリウム0.2重量部、カルボキシメチルセルロース0.2重量部、ケッチェンブラック粉末を0.5重量部、ニッケル粉1重量部および水50重量部を添加し、これらを攪拌することによりペーストを調製した。表面にニッケルメッキが施された鉄製穿孔薄板に得られたペーストを塗布し、乾燥することにより塗工板を得た。得られた塗工板にロールプレスを行うことにより厚さ調節を行った後、所望の寸法に裁断し、7gの水素吸蔵合金を含む負極を作製した。

【0091】一方、セパレータとして、アクリル酸がグラフト共重合されたポリオレフィン系不織布を用意した。

【0092】この負極と、1600mAhの公称容量を有する公知技術によって作製されたペースト式ニッケル正極とを、その間に前記セパレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。

【0093】得られた電極群を電池缶に収納した後、7mol/LのKOH、0.5mol/LのNaOH及び0.5mol/LのLiOHを含むアルカリ電解液2.41mlを注入し、封口することにより、公称容量が1600mAhで、AAサイズの密閉形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0094】得られた実施例1～20及び比較例1～3の二次電池について、封口後、室温で48時間放置した。160mAの電流で12時間充電後、320mAの電流で電池電圧が0.8Vになるまで放電するという充放電サイクルを室温で4回行った。その後、45℃の環

境下で1600mAの電流で充電し、充電時の最大電圧から10mV低下した時に充電を終了する ΔV 法を用いて充電を行い、その後、3200mAの電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が初期の80%に低下するまでのサイク

ル数を測定し、その結果と1サイクル目の放電容量並びに平均作動電圧を下記表2に示す。

【0095】

【表1】

	組 成	γ
実施例1	(La _{0.25} Ce _{0.04} Pr _{0.17} Nd _{0.54}) _{0.85} Mg _{0.15} Ni _{3.34} Al _{0.1}	0.25
実施例2	(La _{0.43} Ce _{0.05} Pr _{0.16} Nd _{0.36}) _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{3.28} Al _{0.12} Zr _{0.008}	0.258
実施例3	(La _{0.3} Ce _{0.04} Pr _{0.3} Nd _{0.36}) _{0.824} Mg _{0.176} Ni _{3.3} Al _{0.08}	0.259
実施例4	(La _{0.35} Ce _{0.01} Pr _{0.15} Nd _{0.49}) _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.32} Al _{0.1}	0.241
実施例5	(La _{0.2} Ce _{0.01} Pr _{0.3} Nd _{0.49}) _{0.85} Mg _{0.15} Ni _{3.3} Al _{0.1}	0.275
実施例6	(La _{0.18} Ce _{0.02} Pr _{0.24} Nd _{0.56}) _{0.865} Mg _{0.135} Ni _{3.34} Al _{0.1} Zr _{0.004}	0.274
実施例7	(La _{0.25} Ce _{0.03} Pr _{0.15} Nd _{0.57}) _{0.84} Mg _{0.16} Ni _{3.34} Al _{0.1}	0.26
実施例8	(La _{0.28} Ce _{0.1} Pr _{0.15} Nd _{0.47}) _{0.846} Mg _{0.154} Ni _{3.34} Al _{0.09}	0.243
実施例9	(La _{0.3} Ce _{0.04} Pr _{0.2} Nd _{0.46}) _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.34} Al _{0.1} Zr _{0.005}	0.253
実施例10	(La _{0.33} Ce _{0.08} Pr _{0.15} Nd _{0.46}) _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.32} Co _{0.01} Mn _{0.01} Al _{0.1}	0.246
実施例11	(La _{0.27} Ce _{0.04} Pr _{0.19} Nd _{0.5}) _{0.835} Mg _{0.165} Ni _{3.34} Al _{0.1} Cu _{0.02} Cr _{0.01}	0.257
実施例12	(La _{0.25} Ce _{0.04} Pr _{0.38} Nd _{0.33}) _{0.828} Mg _{0.172} Ni _{3.34} Al _{0.1} Fe _{0.002} Mo _{0.003}	0.272
実施例13	(La _{0.41} Ce _{0.07} Pr _{0.18} Nd _{0.34}) _{0.825} Mg _{0.175} Ni _{3.34} Al _{0.1} Ga _{0.003} Ti _{0.002}	0.238
実施例14	(La _{0.3} Ce _{0.04} Pr _{0.08} Nd _{0.48} Y _{0.1}) _{0.86} Mg _{0.14} Ni _{3.34} Al _{0.1} Zn _{0.01} Nb _{0.002}	0.223
実施例15	(La _{0.4} Pr _{0.18} Nd _{0.34} Ca _{0.08}) _{0.845} Mg _{0.155} Ni _{3.34} Al _{0.1} Sn _{0.01} V _{0.002}	0.218
実施例16	(La _{0.4} Ce _{0.04} Pr _{0.15} Nd _{0.36} Sm _{0.03}) _{0.828} Mg _{0.172} Ni _{3.34} Al _{0.1} Li _{0.01}	0.235
実施例17	(La _{0.4} Ce _{0.02} Pr _{0.12} Nd _{0.41} Gd _{0.05}) _{0.82} Mg _{0.18} Ni _{3.34} Al _{0.1} Si _{0.002}	0.243
実施例18	(La _{0.42} Ce _{0.05} Pr _{0.09} Nd _{0.38} Dy _{0.06}) _{0.832} Mg _{0.168} Ni _{3.34} Al _{0.1} W _{0.002} P _{0.01}	0.228
実施例19	(La _{0.38} Ce _{0.04} Pr _{0.15} Nd _{0.39} Ho _{0.04}) _{0.83} Mg _{0.17} Ni _{3.34} Al _{0.1} Se _{0.005}	0.236
実施例20	(La _{0.43} Ce _{0.03} Pr _{0.15} Nd _{0.32} Er _{0.07}) _{0.82} Mg _{0.18} Ni _{3.34} Al _{0.1} Mn _{0.03}	0.238
比較例1	(La _{0.9} Ce _{0.01} Pr _{0.02} Nd _{0.07}) _{0.88} Mg _{0.12} Ni _{3.34} Al _{0.1}	0.148
比較例2	(La _{0.5} Ce _{0.04} Pr _{0.15} Nd _{0.31}) _{0.65} Mg _{0.35} Ni _{3.34} Al _{0.1}	0.4
比較例3	(La _{0.25} Ce _{0.5} Pr _{0.05} Nd _{0.2}) _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{2.66} Al _{0.15} Co _{0.45} Mn _{0.4} Fe _{0.02}	0.3

【0096】

【表2】

	主相の結晶構造	主相の占有率 (%)	有効水素吸蔵量 (H/M)	放電容量 (mAh)	サイクル寿命	平均作動電圧 (V)
実施例1	Ce ₂ Ni ₇ 型	97	1.05	1455	340	1.22
実施例2	Ce ₂ Ni ₇ 型	98	1.07	1460	380	1.212
実施例3	Ce ₂ Ni ₇ 型	95	1.04	1450	350	1.217
実施例4	Ce ₂ Ni ₇ 型	97	1.03	1465	345	1.214
実施例5	Ce ₂ Ni ₇ 型	96	1.05	1460	355	1.222
実施例6	Ce ₂ Ni ₇ 型	93	1.06	1450	375	1.225
実施例7	Ce ₂ Ni ₇ 型	95	1.04	1465	350	1.22
実施例8	Ce ₂ Ni ₇ 類似型	98	1.01	1450	300	1.218
実施例9	Ce ₂ Ni ₇ 型	96	1.05	1465	375	1.218
実施例10	Ce ₂ Ni ₇ 型	92	1.04	1455	310	1.215
実施例11	Ce ₂ Ni ₇ 型	94	1.03	1450	325	1.221
実施例12	Ce ₂ Ni ₇ 型	96	1.06	1460	330	1.222
実施例13	Ce ₂ Ni ₇ 類似型	97	1.00	1445	335	1.211
実施例14	Ce ₂ Ni ₇ 型	96	1.03	1455	340	1.219
実施例15	Ce ₂ Ni ₇ 型	98	1.07	1450	335	1.22
実施例16	Ce ₂ Ni ₇ 型	95	1.04	1460	330	1.215
実施例17	Ce ₂ Ni ₇ 型	94	1.05	1465	325	1.216
実施例18	Ce ₂ Ni ₇ 型	97	1.03	1455	320	1.213
実施例19	Ce ₂ Ni ₇ 型	96	1.02	1460	325	1.215
実施例20	Ce ₂ Ni ₇ 型	98	1.01	1450	305	1.22
比較例1	Ce ₂ Ni ₇ 類似型	88	0.95	1445	270	1.175
比較例2	Ce ₂ Ni ₇ 型	75	0.88	1440	220	1.19
比較例3	CaCu ₅ 型	65	0.63	1250	70	1.2

【0097】表1、2から明らかなように、前記一般式(1)及び(2)を満足する組成を有する相を含有する実施例1～20の水素吸蔵合金は、比較例1～3の水素吸蔵合金に比べて、有効水素吸蔵量(H/M)が高いことがわかる。また、実施例1～20の二次電池は、適切な作動電圧と高い放電容量を維持しつつ、サイクル寿命を比較例1～3の二次電池に比べて向上できることがわかる。

【0098】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、高い水素吸蔵量を有すると共に、低コスト化を図ることができ、かつ軽量な水素吸蔵合金を提供することができる。また、本発明によれば、放電電圧及び放電容量が高く、長寿命で、かつ低コスト化及び軽量化を図ることが可能な二次電池を提供することができる。また、本発明に係るハイブリッドカー及び電気自動車によれば、燃費等の走行性能を向上することができる等の顕著な効果を

奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素吸蔵合金のLa原子比aとMg原子比cとの関係を示す特性図。

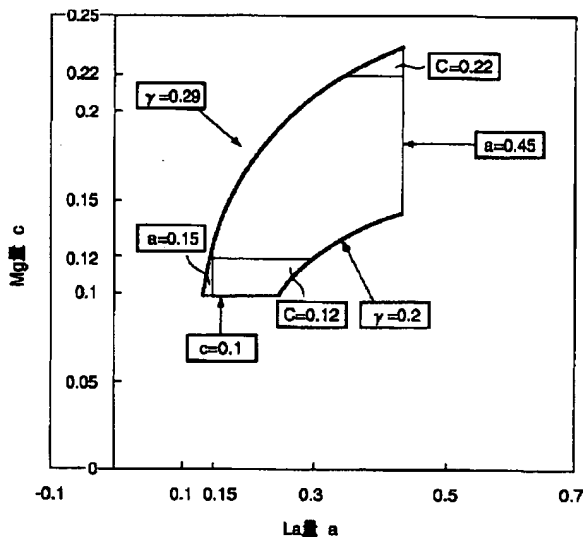
【図2】本発明に係る水素吸蔵合金についてのCuK α 線によるX線回折パターンの一例を示す特性図。

【図3】本発明に係る二次電池の一例を示す部分切欠斜視図。

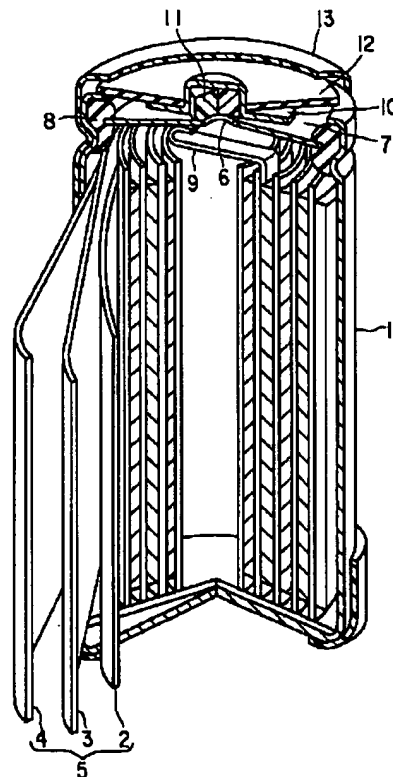
【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 3…セパレータ、
- 4…負極、
- 5…電極群、
- 7…封口板、
- 8…絶縁ガスケット。

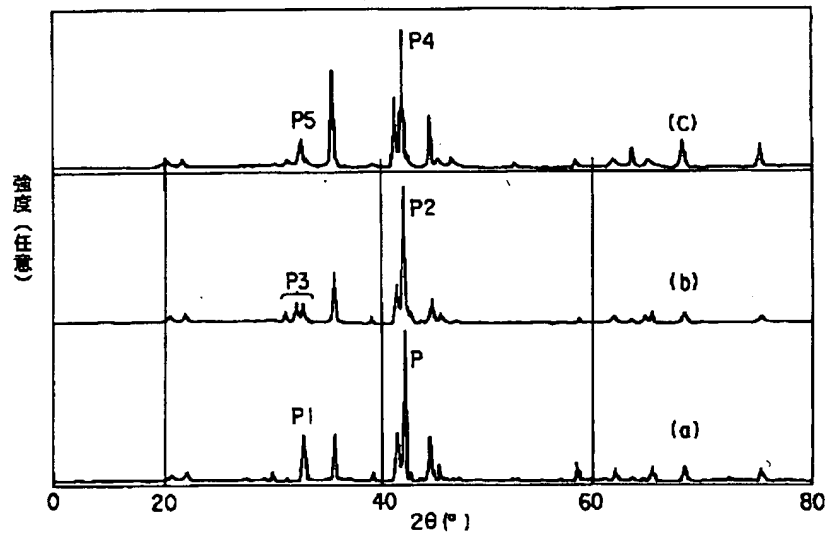
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード(参考)

H O 1 M 10/30

B 6 0 K 9/00

C

(72)発明者 稲葉 隆道
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 吉田 秀紀
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 山本 雅秋
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 入江 周一郎
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内
(72)発明者 鈴木 秀治
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内
(72)発明者 武野 和太
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

F ターム(参考) 5H028 CC12 EE01 EE05 HH01
5H050 AA07 AA08 BA14 CA03 CB16
HA02
5H115 PA15 PG04 PI16 SE06